Die Aethylester der Sulfoxylsäure, Aethylsulfinsäure und Aethylsulfensäure

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hans Gebhardt

aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1936

Buchdruckerei Max Döres, Erlangen, Rückertstraße 1

1937

1937/96

Dekan: Univ.-Prof. Dr. J. Schwemmle

Referent: Dozent Dr. A. Meuwsen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1935 bis Juli 1936 am Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Dozenten Dr. A. Meuwsen
sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Unterstützung mit Rat und Tat bei ihrer Ausführung, meinen ergebensten Dank.

Gleichzeitig danke ich dem Instituts-Vorstande
Herrn Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer
für sein stets förderndes Interesse bei der vorliegenden Untersuchung.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal u. Aethylsulfinsäure-Aethylester 9

Einleitung 10

Theoretischer Teil 11

Darstellung von Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal 11

Eigenschaften und Beständigkeit der neuen Verbindung 12

Konstitution 13

Verhalten des Esters gegenüber Oxydationsmittel 13

Verseifung 15

Versuche zur Umlagerung des symm. Sulfoxylsäureesters in asymm. Aethylsulfinsäureester 16

Aethylsulfinsäure-Aethylester 17

Praktischer Teil 18

Darstellung von symm. Diäthylthiosulfit . . 18

Darstellung von Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal 20

Autoxydation von $S(OC_2H_5)_2$ 21

Titration mit Kaliumpermanganat 22

Einwirkung von NO_2, O_3, SeO_2, C_2H_5OCl auf $S(OC_2H_5)_2$ 23

Vergleichsversuche mit Diäthylsulfit . . . 24

Verseifung von $S(OC_2H_5)_2$ 25

Umlagerungsversuche mit $S(OC_2H_5)_2$ . . . 27

Thermische Spaltung von $S(OC_2H_5)_2$ . . . 27

Darstellung des Aethylsulfinsäure-Chlorids . . 28

Darstellung des Aethylsulfinsäure-Aethylesters . 29

Verseifung von $C_2H_5.SO.OC_2H_5$ 30

II. Darstellung des Aethylsulfensäure-Aethylesters . . 31

Theoretischer Teil 32

Umsetzung von Natriummercaptid mit Aethylhypochlorit 32

Reaktion von Natriummercaptid mit $S(OC_2H_5)_2$ 33

Darstellung des Aethylsulfensäure-Aethylesters . 33

Praktischer Teil 35

Literaturangabe 38

I.

Ueber das

Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal, $S(OC_2H_5)_2$

(Sulfoxylsäure-Diäthylester)

und den

isomeren Aethylsulfinsäure-Aethylester, $C_2H_5.SO.OC_2H_5$.

Einleitung.

Alkylderivate der Schwefelsäure können nur in einer Form auftreten, solche der schwefligen Säure hingegen in zwei strukturisomeren Verbindungen. Von der wiederum um ein Sauerstoffatom ärmeren (hypothetischen) Sulfoxylsäure sind bislang nur asymmetrische Derivate, die Sulfinsäureester, R.SO.OR isoliert worden. Da in Analogie zu den entsprechend strukturierten Schwefligsäureestern die Existenz von symmetrisch gebauten Sulfoxylsäureestern, $S(OR)_2$ nicht unwahrscheinlich ist, sollte ihre Darstellung versucht werden. Umsomehr, als diese Verbindungen auch Schwefelmonoxyd-Derivate sind und ihre Darstellung auch unsere Kenntnisse vom Schwefelmonoxyd, SO, selbst erweitern dürften.

Vorversuche zeigten, daß die symmetrischen Thioschwefligsäureester, $S_2(OR)_2$ geeignete Ausgangssubstanzen für die Bereitung von Schwefelmonoxyd-Acetalen sind.

Theoretischer Teil.

1. Darstellung von Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal, $S(OC_2H_5)_2$.

Gibt man wenig in absolutem Alkohol gelöstes Alkoholat zu den symmetrischen Estern der thioschwefligen Säure, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen im Verlaufe weniger Minuten nach vorheriger Gelbfärbung der Flüssigkeit die Hälfte des ursprünglich im Molekül enthaltenen Schwefels in kristalliner Form ab. Diese Umsetzung wurde am Diäthylthiosulfit, $S_2(OC_2H_5)_2$ untersucht. Dabei zeigte sich, daß ungefähr 40 mg Natrium, gelöst in 1 ccm absol. Alkohol genügten, um 30 g (d. i. $^1/_5$ Mol) Ester in Schwefel und einen Restkörper zu spalten. Demnach handelt es sich bei dieser Zersetzung des Diäthylthiosulfits offenbar um einen katalytisch verlaufenden Prozeß, der wie folgt gedeutet werden kann:

$$\text{(I)} \quad \left.\begin{matrix} R.OS\text{—}S.OR \\ + Na\text{—}OR \end{matrix}\right\} = RO.S.Na + S(OR)_2$$

$$\text{(II)} \quad RO.S.Na = RO.Na + S$$

Das primär entstehende Spaltstück RO.S.Na entläßt augenblicklich Schwefel aus dem Molekülverband unter gleichzeitiger Rückbildung der ursprünglichen Menge von Alkoholat, so daß dies neue Mengen Thioschwefligsäureester zersetzen kann. Wesentlich ist, daß nur in Alkohol gelöstes, also mit dem flüssigen Diäthylthiosulfit in homogener Phase vorhandenes Alkoholat, obige Zersetzung ausübt. Mit festem trockenem Alkoholat, das vom Alkylthiosulfit nicht gelöst wird, findet nur ganz langsame Reaktion statt, bemerkbar an der oberflächlichen Gelbfärbung des Aethylats.

Destilliert man die vom Schwefel befreite Flüssigkeit im Vakuum, so scheidet sich an den Wänden des Destillationskolbens nochmals eine kleine Menge Schwefel ab, die zur ersten addiert fast quantitativ die Hälfte des in der Ausgangsmenge enthaltenen Elementes ergibt. Die Wiederholung der Vakuum-

Fraktionierung im N_2-Strom liefert schließlich eine konstant übergehende Flüssigkeit, die bei 35° unter 32 mm Hg-Druck siedet. Dieser Körper erwies sich auf Grund der weiteren Untersuchung, deren Ergebnis bereits vorweggenommen sei, als der symmetrische Aethylester der Sulfoxylsäure, oder was dasselbe ist, als ein Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal.

2. Eigenschaften und Beständigkeit der neuen Verbindung.

Die Substanz ist eine farblose, brennbare, stechend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, leicht mischbar mit den üblichen organischen Solvenzien Durch Säuren, auch primär durch Laugen findet unter Schwefel-Abscheidung Zersetzung statt. Eine Lösung des Esters in Tetrachlorkohlenstoff entfärbt eine ebensolche von Brom unter gelinder positiver Wärmetönung. Vermutlich entsteht hiebei ein sehr instabiles Zwischenprodukt $Br_2 . S(OC_2H_5)_2$, das unter sofortiger Abscheidung von Bromäthyl in Bromsulfinsäure-Aethylester, $Br . SO . OC_2H_5$ übergeht. Dieser noch unbekannte Körper dürfte auf einfacherem Wege aus Thionylbromid und Aethylalkohol leichter zugänglich sein. Gegenüber wäßrig ammoniakalischer Silbernitratlösung verhält sich der Ester nicht wie Kobaltsulfoxylat, $Co SO_2 . 3H_2O$ (1) reduzierend, sondern es tritt langsam beim Erwärmen Bildung von Silbersulfid ein. Salz und Ester ein und derselben Säure besitzen nach Arbeiten von Hantsch und Schäfer (2) verschiedene Struktur und demgemäß voneinander abweichende Reaktionsweisen.

Für die große Beständigkeit des Esters unter normalen Bedingungen spricht die Tatsache, daß eine Probe nach sechsmonatigem Verwahren unter Stickstoff völlige Konstanz des Schwefel- und Aethoxylgehaltes zeigte. Demnach ist der Sulfoxylsäure-Aethylester viel beständiger als das sich sehr rasch zersetzende Kobaltsulfoxylat, $Co SO_2 . 3H_2O$ und auch als die Grundsubstanz, das Schwefelmonoxyd, SO. Dieses hält sich unter gleichen Bedingungen nur wenige Tage (3), jenes ist überhaupt nur im feuchten Zustande unzersetzt zur Analyse zu bringen (4). Der Ester läßt sich selbst unter gewöhnlichen Druckbedingungen bei 117° und 733 mm Hg-Druck destillieren, allerdings darf hiebei die Temperatur des Außenbades nicht höher als 135° ansteigen.

3. Konstitutionen.

Die analytisch gefundene Zusammensetzung, wie die in Benzol gemessene Gefrierpunktserniedrigung entsprechen sehr gut der Formel $S(OC_2H_5)_2$. Für die Festlegung der Struktur müssen jedoch folgende Formelbilder in Betracht gezogen werden:

I. $S(OC_2H_5)_2$ II. $C_2H_5 . SO . OC_2H_5$

III. $(C_2H_5)_2SO_2$ IV. $S(C_2H_4 . OH)_2$

Formel III scheidet ohne weiteres auf Grund der rein physikalischen Eigenschaften als Struktur für den neuen Körper aus: die 6-wertigen Schwefel enthaltende Verbindung ist das längst bekannte Diäthylsulfon, ein farbloser, fester Körper vom Schmelzpunkt 73—74° (5). Dasselbe gilt für die Konstiution IV, eine Verbindung, die als sirupartige, nicht destillierbare Flüssigkeit erst neuerdings (6) in reiner Form aus Schwefelwasserstoff und Aethylenoxyd dargestellt worden ist. Zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten I und II entscheidet eine nach F. Vieböck (7) ausgeführte Aethoxylbestimmung, die mit der Genauigkeit einer Molekulargewichtsbestimmung arbeitet und eindeutig ergibt, daß der gefundene Körper z w e i Aethoxylgruppen enthält, daß ihm also die Konstitutionsformel I zufällt. Es ist also ein Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal oder ein symmetrischer Sulfoxylsäure-Diäthylester. Diese Konstitutionsformel wird bestätigt durch das Verhalten des Esters bei der Oxydation und Verseifung.

4. Verhalten des Esters gegenüber Oxydationsmittel.

Das Diäthylacetal des Schwefelmonoxyds ist a u t o x y d a b e l und geht dabei in symmetrisches Diäthylsulfit über. Bei Raumtemperatur werden ungefähr 0,5 g der neuen Verbindung durch einen feinperligen Sauerstoffstrom im Verlaufe von 30 Stunden oxydiert. Danach ist der unangenehme Geruch des Ausgangskörpers verschwunden und an seine Stelle tritt der angenehme des Diäthylsulfits. Verdünnte Salzsäure setzt keinen Schwefel mehr in Freiheit und bei gelindem Erwärmen entweicht Schwefeldioxyd, das Verseifungsprodukt des symmetrischen S c h w e f l i g s ä u r e e s t e r s.

Auch eine Bestimmung des Siedepunktes und die Elementaranalyse bestätigen einwandfrei die Entstehung von symmetrischem Diäthylsulfit. In einem zweiten Versuch konnte durch volumetrische Messung des zur Oxydation einer bestimmten Estermenge benötigten Sauerstoffs die Autoxydation quantitativ bestätigt werden.

Genau denselben Körper bekommt man auch durch andere Oxydationsmittel. Jedoch gelang es nie, solange das Ausgangsmolekül nicht durchgreifend zerstört wird, Diäthylsulfat bei der Einwirkung oxydierender Agenzien zu beobachten. Die Oxydation des Esters machte stets bei der Sulfitstufe mit 4-wertigem Schwefel Halt.

So gewinnt man beim Einleiten von überschüssigem Stickstoffdioxyd in die abs. ätherische Lösung (8) symmetrisches Diäthylsulfit in 60 % iger Ausbeute. Mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton läßt sich das Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal sogar titrieren. Die Rotfärbung bleibt ziemlich genau dann bestehen, wenn die Ausgangsverbindung auf die Oxydationsstufe der schwefligen Säure gebracht ist. Gut läßt sich die Oxydation auch mit Selendioxyd beobachen, das sich schon in der Kälte unter Ausscheidung von rotem Selen in komplizierter Reaktion umsetzt. Selbst bei der Einwirkung eines so starken Oxydans wie Ozon konnte nicht die Bildung von Diäthylsulfat beobachtet werden, wiederum entsteht nur Diäthylsulfit.

Die Oxydation zum 6-wertigen Schwefel läßt sich jedoch mit überschüssigem Perhydrol bei Gegenwart von Kaliumacetat in Eisessiglösung bewirken. Allein hier tritt durch die gleichzeitig erfolgende Verseifung Zerstörung des Ausgangsmoleküls ein, es muß sich Schwefelsäure bilden, ebenso wie bei der oxydativen Zerstörung der Substanz mit rauchender Salpetersäure.

Eine glatte Oxydation des Diäthylacetals des Schwefelmonoxyds zum symmetrischen Diäthylsulfit erfolgt auch mittels Unterchlorigsäure-Aethylester. Zunächst entstand der Gedanke, daß sich der Unterchlorigsäureester an das Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal anlagert zu $Cl.S(OR)_3$ und daß die Umsetzung des resultierenden Körpers mit Alkoholat zu einem noch unbekannten Orthoschwefligsäureester, dem Analogon des Orthokohlensäureesters führen würde. Der Versuch zeigte jedoch, daß das wohl primär entstehende Zwischenprodukt, das auch bei tiefer Temperatur beständig sein mag, bei der Destillation sofort zerfällt unter Abspaltung von Chloräthyl und symmetrischem Diäthylsulfit, das rein in einer Ausbeute von 70 % aufällt:

$$(C_2H_5O)_2.S\overset{Cl}{\underset{OC_2H_5}{}} = C_2H_5Cl + OS(OC_2H_5)_2$$

Vielleicht ist der Unterchlorigsäure-Aethylester auch für manch andere Umsetzungen als ein bis heute noch wenig angewandtes Oxydationsmittel zu benutzen.

Immer dann, wenn Sauerstoff durch irgend ein Agens unter Erhaltung der Acetal-Molekel an sie herangebracht wird, entsteht Diäthylsulfit, wogegen die Bildung von Diäthylsulfat nicht nachgewiesen werden konnte. Dieser zuerst vielleicht überraschende Reaktionsbefund findet seine Stütze darin, daß wie Parallelversuche eindeutig zeigten, Diäthylsulfit nicht autoxydabel ist und weiterhin durch keines der oben benützten Oxydationsmittel in Diäthylsulfat überzuführen ist. Die Aufnahme von Sauerstoff wird daher nach Erreichung der Schwefeldioxyd-Stufe Halt machen.

5. Verseifung.

Als Ester der Sulfoxylsäure muß die Verbindung verseifbar sein. Hiebei sollte man zu Salzen der Sulfoxylsäure gelangen, von denen man bislang nur ein wenig beständiges Kobaltsalz kennt, das R. Scholder und G. Denk (9) aus Kobaltacetatlösung und festem Natrium-Hyposulfit isolierten.

Bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf den symmetrischen Sulfoxylsäureester entsteht immer in der Hauptsache Thiosulfat neben wenig Sulfid und Sulfit. Zum Verständnis dieses Reaktionsbefundes darf hiebei als Primärprodukt ein sehr unbeständiges Estersalz angenommen werden, das zum momentanen Zerfall in Schwefelmonoxyd und Alkoholat neigt:

$$S(OC_2H_5)_2 + KOH \longrightarrow KO.S.OC_2H_5 + C_2H_5OH$$
$$S(OK)(OC_2H_5) \longrightarrow SO + C_2H_5OK$$

Ist nun von vornherein überschüssiges Kali zugegen, so wird das in status nascendi befindliche Schwefelmonoxyd augenblicklich in Sulfoxylat übergeführt, das ebenso schnell Kondensation zu Thiosulfat erleidet (10):

$$SO + KOH = HSO_2K$$
$$HSO_2K = K_2S_2O_3 + H_2O$$

Nur ein kleiner Teil des Schwefelmonoxyds entgeht dieser Hautreaktion, er zerfällt in Schwefeldioxyd und Schwefel, die mit Lauge Sulfit und Sulfid liefern. Die bei der Verseifung mit methylalkoholischen Kali zu etwa 90 % sich abspielende Bruttoreaktion ist daher:

$$S(OC_2H_5)_2 + KOH = K_2S_2O_3 + C_2H_5OH + C_2H_5OK$$

Ganz analog verläuft die Verseifung mit alkoholischer Barytlauge. Bekräftigt wird dieser Reaktionsbefund dadurch, daß wie P. W. Schenk und H. Platz (11) fanden, beim Einleiten von gasförmigem Schwefelmonoxyd in Kalilauge oder alkoholischer Natriumäthylatlösung kein Sulfoxylat entsteht, sondern ebenfalls Thiosulfat, Sulfit und Sulfid.

Um die Verseifung trotzdem bei der Sulfoxylatstufe abzustoppen, erschien es als besonders aussichtsreich Kupfer(I)oxyd bei mäßiger Temperatur (110°) mit dem Acetal umzusetzen. In Analogie zur Darstellung des Kupfer(I)sulfates (12):

$$Cu_2O + (CH_3O)SO_2 \longrightarrow Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$$

sollte man zum Kupfer(I)sulfoxylat gelangen. Allein die gewünschte Reaktion versagte sich. Es entstand ein Gemenge von verschiedenen Oxyden und Sulfiden des Kupfers und deutlich am Geruch und durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung erkennbarer Acetaldehyd.

$$CH_3CH_2O.S.OCH_2CH_3 \longrightarrow H_2S + 2\ CH_3CHO$$

Mit der durch Kupfer(I)oxyd ausgelösten Zersetzung (ohne Oxyd bleibt der Ester bei 110° beständig), verhält sich der symmetrische Sulfoxylsäureester, der die Gruppe —S.OR besitzt, wie Sulfensäurederivate. A. Schöberl konnte schon früher nachweisen (13), daß diese bei der Hydrolyse von Disulfiden vorübergehend entstehen und auch unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Entstehung eines Ketokörpers zerfallen.

Schließlich wurde noch versucht durch Einwirkung von Natracetessigester auf das Diäthylacetal des Schwefelmonoxyds einen Austausch zwischen Alkalimetall und Aethylgruppen zu erzielen. Anstatt dieses erwünschten Umsatzes reagierte aber die Aethoxylgruppe mit dem Natrium unter Bildung von Alkoholat und einer nicht näher untersuchten Thioverbindung.

6. Versuche zur Umlagerung des symmetrischen Sulfoxylsäure-Diäthylesters in asymmetrischen Aethylsulfinsäure-Aethylester.

In der Einleitung wurde von den symmetrischen und asymmetrischen Estern der schwefligen und thioschwefligen Säure gesprochen. Bis heute kennt man noch keine allgemeine Methode symmetrische Ester in asymmetrische oder umgekehrt überzuführen. Gleichwohl wurde auch beim Schwefelmonoxyd-

Diäthylacetal versucht, es in sein asymmetrisches Isomere umzulagern. Allein die ausgeführten Versuche zeitigten alle ein negatives Ergebnis. Entweder blieb das Acetalmolekül unversehrt, oder es wurde vollkommen zerstört. So tritt beim Erhitzen einer Esterprobe im Einschlußrohr auf 106—110° für mehrere Stunden lediglich eine geringe Gelbfärbung auf. Die anschließende Destillation zeigt jedoch unveränderten Siedepunkt und eine mit dem Destillat ausgeführte Aethoxylbestimmung denselben Gehalt wie der Ausgangskörper. Beim mehrstündigen Erhitzen des Esters im Einschlußrohr auf 130° dagegen tritt unter Entstehung von Schwefeldioxyd Zersetzung ein. Aus der kohligen Substanz ließ sich Schwefel extrahieren. Demnach scheint sich die Zersetzung nach folgendem Schema:

$$S(OR)_2 = R_2O + SO$$
$$2SO = SO_2 + S$$

abzuspielen. Aether konnte nicht nachgewiesen werden. Der Verlauf dieser thermischen Zersetzung bei 130° ist somit ein anderer als bei 110° in Anwesenheit von Kupfer(I)oxyd. Auch beim Erhitzen des symmetrischen Esters mit überschüssigem Bromäthyl am Rückfluß konnte keine Umlagerung erzielt werden, Bei der nachfolgenden Destillation fällt der Ester in seiner angewandten Menge unverändert wieder an. Damit zeigt sich auch ein Gegensatz des Schwefelmonoxyd-Diäthylacetals zu den O-freien, jedoch 2-wertigen Schwefel besitzenden Alkylsulfiden, die bekanntlich schon bei mittlerer Temperatur mit den Alkylhalogeniden krystallisierte Sutfoniumverbindungen geben.

Da die Umlagerungsversuche der Sulfoxylsäure — Diäthylesters sämtlich scheiterten, wurde um die chemische Natur des Schwefelmonoxyd-Diäthylacetals noch mehr herauszuheben der noch unbekannte isomere Aethylsulfinsäure-Aethylester auf andere Weise hergestellt und untersucht.

7. Aethylsulfinsäure-Aethylester
$C_2H_5.SO.OC_2H_5$.

Durch Umsetzung des leicht zugänglichen äthylsulfinsauren Magnesiums in petrolätherischer Suspension in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoff wurde rohe Aethylsulfinsäure als gelbes Oel erhalten. Der ungereinigte Körper wurde sogleich mit überschüssigem reinen Thionylchlorid in das noch nicht hergestellte Aethylsulfinsäurechlorid, $C_2H_5.SO.Cl$ übergeführt. Es ist eine bei 50,5° unter 14—15 mm Hg-Druck

destillierende, an feuchter Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die nicht autoxydabel ist. Mit absolutem Alkohol läßt sie sich in der Kälte glatt in den gewünschten Aethylsulfinsäure-Aethylester überführen. Er stellt eine farblose, esterartig riechende Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt bei 60° unter 13—14 mm Hg-Druck liegt, also um etwa 30° höher als beim isomeren symmetrischen Sulfoxylsäure-Diäthylester.

Auch sonst bestehen scharfe Unterschiede zwischen beiden Isomeren. Der Aethylsulfinsäureester mit nur einer Aethoxylgruppe ist wasserlöslich, nicht autoxydabel, auch nicht mit Stickdioxyd, Kaliumpermanganat oder Selendioxyd oder Unterchlorigsäureester zum Sulfonsäureester zu oxydieren. Durch methylalkoholische Kalilauge wird der Ester glatt in äthylsulfinsaures Kalium übergeführt.

Somit dürfte in einem Falle der Nachweis erbracht sein, daß auch die Ester der hypothetischen Sulfoxylsäure, H_2SO_2 in zwei isomeren Formen auftreten; symmetrisch gebaut in den Schwefelmonoxyd-Acetalen, $S(OR)_2$, von asymmetrischer Struktur hingegen in den schon in mehreren Vertretern bekannten Sulfinsäureestern, R.SO.OR.

Praktischer Teil.

Darstellung von symmetrischen Diäthylthiosulfit, $S_2(OC_2H_5)_2$.

A. Meuwsen (14) stellte Diäthylthiosulfit in petrolätherischer Lösung aus Natrium-Aethylat und Schwefelchlorür dar. Es zeigte sich, daß die Umsetzung zwischen Natrium und abs. Alkohol in abs. Aether als Verdünnungsmittel viel rascher vollständig verläuft, als in Petroläther. Zur Darstellung des Esters geht man daher am besten wie folgt vor:

60 g von Krusten sorgfältig befreites Natrium werden unter wasserfreiem Xylol nach Brühl pulvrisiert. Hiezu wird das Metall am besten unter 100—105° heißem Xylol kurz kräftig geschüttelt, worauf man den verschlossenen Kolben bis zum völligen Abkühlen ruhig stehen läßt. Nach Abgießen des Dispersionsmittels und sorgfältigem Waschen mit abs. Aether durch Dekantieren spült man das pulvrisierte Natrium mit ungefähr 200 ccm abs. Aether in einen 2 Liter-Rundkolben, auf den ein eingeschliffener Kühler und Rührer aufgesetzt werden kann. Im Verlaufe von 2—3 Stunden läßt man 122 g 99,8 % Aethylalkohol (1,5 % Ueberschuß) unter gleichzeitigem kräftigen Rühren zutropfen. Bei einer Kolbentemperatur von 25° erhält man so nach 3—4 stündiger Reaktionsdauer, schönes, rein weisses, feinflockiges Natriumäthylat.

Nun verdünnt man mit abs. Aether weiter auf 700—800 ccm und läßt unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 168 g zuvor im Vakuum frisch destilliertes Schwefelchlorür (Präparat: „Merk"), gelöst in 300 ccm abs. Aether im Verlaufe von etwa 3½ Stunden zufließen. Nach beendigtem Zutropfen des Schwefelchlorürs rührt man noch eine Stunde bei Raumtemperatur, wonach bei dem angewandten Aethylat-Ueberschuß von ungefähr 4 % völliger Schwefelchlorürumsatz eingetreten ist. Man befreit die überstehende ätherische Esterlösung durch ein Faltenfilter vom gebildeten Kochsalz und destilliert den Aether auf dem Wasserbade ab. Das zurückbleibende Oel wird der fraktionierten Vakuum-Destillation unterworfen. Der Siedepunkt des reinen, farblosen Diäthylthiosulfits liegt bei 66—67° und 20 mm Hg-Druck. Ausbeute: 66 %.

Darstellung des Schwefelmonoxyd-Diäthylacetals, $S(OC_2H_5)_2$.

Zu 30,8 g reinem Diäthylthiosulfit ($^1/_5$ Mol) setzt man 1 ccm einer vorher filtrierten Lösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm abs. Aethylalkohol. Den mit einem Schliffstopfen verschlossenen Reaktionskolben erwärmt man nun langsam unter Umschwenken auf etwa 60—70°, läßt etwas abkühlen und wiederholt diese Operation mehrmals. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten hat das Reaktionsgemisch tief gelbe Farbe angenommen, bei geringer Abkühlung kristallisiert bereits etwas Schwefel aus und nun wird nach neuerlichem Erhitzen auf 60—70° der Kolben unter laufendem kalten Wasser stark gekühlt, wobei eine reichliche Menge kristalliner Schwefel zur Abscheidung gelangt. Nach nochmaligem etwa 1-stündigem Stehenlassen filtriert man durch schwaches Saugen an der Pumpe ab und unterwirft das Filtrat der Vakuum-Destillation im N_2-Strom. Bei der ersten Fraktionierung scheidet sich nochmals wenig Schwefel im Kolben ab, die Siedetemperatur sinkt hiebei und der zur Lösung des Alkoholats benutzte Alkohol geht in den Vorlauf über. Den gesamten danach übergehenden Anteil unterwirft man einer zweiten, evtl. dritten Vakuum-Destillation mit Widmer-Kolonne im N_2-Strom unter jedesmaliger Abtrennung eines geringen Vor- und Nachlaufes. Der reine Körper siedet bei 34,75—35,2° unter 32 mm Hg-Druck oder 38,7—38,9 und 36—37 mm Hg bzw. bei 116,7—117,5° und 733 mm Hg. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ist sorgfältig äußere Ueberhitzung zu vermeiden. Die Menge des abgeschiedenen und getrockneten Schwefels beträgt 6,8 g, theoretisch 6,4 g.

Die Ausbeute ist unter anderem abhängig von der Menge des zur Verwendung gelangenden Alkoholats. Im obigen Fall beträgt sie etwa 45 % der Theorie. Setzt man hingegen nur 20 mg Natrium in Form seiner abs. alkoholischen Lösung (1 ccm), statt wie vorhin 50 mg Natrium zur selben Estermenge ($^1/_5$ Mol), so ist die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner, die Einwirkungsdauer muß auf etwa die doppelte Zeit (40 Minuten) bemessen werden; allein die Ausbeute steigt, besonders wenn die erste Destillation langsam geführt wird, auf etwa 60 % an. Gleichzeitig gewinnt man nach der 2. bzw. 3. Fraktionierung ein recht reines Produkt:

4,152, 36,6 mg Sbst. : 5,986, 52,7 mg CO_2,
3,015, 26,6 mg H_2O.
0,1537, 0,1811 g Sbst. : 0,2918, 0,3404 g $BaSO_4$.

0,6498, 0,8691, 1,5219 g Sbst. : in 22 g Benzol; kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

$\triangle$ = 1,227°, 1,641°, 2,880°.

Aethoxylgruppen-Bestimmung nach F. Vieböck:

32,6, 22,1 mg Sbst. : 31,66, 21,40 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$S(OC_2H_5)_2$:

Berechnet: C: 39,35 % H: 8,19 % S: 26,23 %

Gefunden: C: 39,32, 39,27 % H: 8,13, 813 % S: 26,08, 25,82 %

Molekulargewicht: Ber. : 122 Gef. : 124, 124, 123

Aethoxyl-Gehalt: Ber. : 73,8 % Gef. : 72,9, 72,7 %

Eine Probe des Esters wurde im verschlossenen Kolben unter N_2-Atmosphäre 6 Monate bei Raumtemperatur aufbewahrt. Er zeigte nach dieser Zeit keinerlei äußere Veränderung. Ohne vorherige Destillation wurde der Schwefel- und Aethoxylgehalt neuerdings bestimmt. Aus ihrer Konstanz darf auf große Beständigkeit des Esters unter normalen Bedingungen geschlossen werden.

0,1747 g Substanz : 0,3289 g $BaSO_4$

0,0345 g Substanz : 33,44 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

$S(OC_2H_5)_2$: Ber.: 26,23 % OC_2H_5 : 73,8 %

Gef.: 25,86 % OC_2H_5 : 72,75 %

Autoxydation

von $S(OC_2H_5)_2$.

Durch etwa $^1/_2$ g des frisch bereiteten Esters wurde ungefähr 24 Stunden lang ein feinperliger, der Bombe entnommenen Sauerstoffs geschickt. Zur Reinigung hatte er vorher eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Intensiv-Waschflasche, hierauf ein langes Aetzkali-Rohr, endlich eine mit dichter Glaswolle gefüllte Röhre passiert. Nach beendigter Oxydation besaß die verbleibende Flüssigkeit nicht mehr den stechenden Geruch des Ausgangskörpers, sondern den angenehmen, brenzlichen von symmetrischen Diäthylsulfit. Eine Mikrobestimmung des Siedepunktes nach Emich ergab 156° statt 158°.

33,1 mg Sbst. : 41,6 mg CO_2, 21,3 mg H_2O

0,1834 g Sbst. : 0,3139 g $BaSO_4$

$OS(OC_2H_5)_2$ Ber. : C 34,78 %, H 7,24 %, S 23,20 %

$O_2S(OC_2H_5)_2$ Ber. : C 31,17 %, H 6,49 %, S 20,75 %

Gef. : C 34,28 %, H 7,20 %, S 23,51 %.

In einem weiteren Versuch wurde der aufgenommene Sauerstoff volumetrisch ermittelt. In einer kleinen Schüttelente wurde $^1/_{80}$ Mol = 1,53 g Schwefelmonoxyd-Diäthylazetal in 5 ccm gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nun bei ständig zuströmenden Sauerstoff 480 Stunden ununterbrochen bei Raumtemperatur ohne Katalysator geschüttelt. Das hiernach erreichte Maximum der Gasaufnahme wurde bei weiterem 80-stündigem Schütteln nicht mehr überschritten.

O_2-Verbrauch für die $OS(OC_2H_5)_2$-Stufe:

Berechnet: 280 ccm Gefunden: 283 (0°, 760 mm).

Nach Abdestillieren des beigemengten Tetrachlorkohlenstoffs gingen unter 19 mm Hg-Druck und zwischen 59—59,8° 1,35 g (statt 1,5 g) symmetrisches Diäthylsulfit über.

Zur quantitativen Prüfung, ob auch die Oxydation vollständig erfolgt, wurden in allen Oxydationsversuchen wenige Tropfen der oxydierten Flüssigkeit im Rgl. mit 2 ccm 2 n Salzsäure versetzt und erwärmt. Dabei findet keine Trübung mehr durch Schwefelabscheidung statt. Aus dem Geruch und mittels Quecksilber(I)nitratpapier läßt sich Schwefeldioxyd als Verseifungsprodukt des symmetrischen Diäthylsulfits nachweisen.

Titration mit Kaliumpermanganat.

10,5357 g ($^1/_{15}$ Mol) reines feinpulvriges Kaliumpermanganat wurde in 1 l Aceton gelöst, das vorher über Kaliumpermanganat destilliert, mit Chorcalcium getrocknet und nochmals rektifiziert worden war. Die so hergestellte Maßlösung ließ man zu Acetonlösungen von bekannten Einwaagen an Sulfoxylsäure-Diäthylester solange fließen, bis die Rotfärbung in der Kälte bestehen blieb.

0,1114 g Sbst. : Ber. 9,13 Gef. 9,22 ccm $KMnO_4$
0,1558 g Sbst. : Ber. 12,77 Gef. 12,57 ccm $KMnO_4$
0,5088 g Sbst. : Ber. 41,71 Gef. 42,50 ccm $KMnO_4$
0,3298 g Sbst. : Ber. 27,03 Gef. 27,20 ccm $KMnO_4$

Die berechneten Werte sind auf der Grundlage ermittelt, daß 1000 ccm obiger Aceton-Lösung (von $^1/_5$ Mol Kaliumpermanganat) 12,2 g (= $^1/_{10}$ Mol) Sulfoxylsäure-Diäthylester zu Diäthylsulfit zu oxydieren vermögen.

Auch nach längerem Einwirken von überschüssigem Oxydans in der Siedehitze konnte wiederum kein Diäthylsulfat isoliert werden.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf $S(OC_2H_5)_2$.

3 g (= $^1/_{40}$ Mol) Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal wurden in 25 ccm absol. Aether gelöst, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und (mit trocknem Stickstoff verdünntes) überschüssiges Stickstoffdioxyd eingeleitet. Es wurde durch Erhitzen von vorher scharf getrocknetem, mit Seesand vermischtem Bleinitrat gewonnen. Die einsetzende Oxydation war alsbald an der schön dunkelgrünen Farbe der ätherischen Lösung erkennbar. Bei Zimmertemperatur verschwindet die Grünfärbung unter Entweichen von Stickstoffoxyden und nach Abdestillieren des Aethers ging unter 18—19 mm Hg-Druck zwischen 57—57,6° reines Diäthylsulfit restlos über, das mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, ohne jede Trübung Schwefeldioxyd lieferte. Ausbeute 2,2 g, d. s. 64 % der Theorie.

Oxydation von $S(OC_2H_5)_2$ mit Ozon.

In 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff, der zwecks Reinigung vorher mit Phosphorpentoxyd 2 Stunden geschüttelt und dann destilliert worden war, wurden wiederum 3 g Sulfoxylsäure-Diäthylester gelöst. Dann wurde unter guter Außenkühlung während 7 Stunden etwa 1-prozentiges Ozon in raschem Strome (9—10 l je Stunde) durchgeleitet. Nach Absaugen des Lösungsmittels an der Wasserstrahlpumpe ergab die nachfolgende Vakuum-Destillation ein zwischen 57,5—58,5° unter 16—17 mm Hg-Druck restlos übergehendes Diäthylsulfit. Ausbeute 2,4 g d. s. 70 % d. Th.

Einwirkung von Selendioxyd auf $S(OC_2H_5)_2$.

Ohne mit einem Solvens zu verdünnen, wurde $^1/_{40}$-Mol Acetal langsam mit 2,8 g reinem Selendioxyd (Molverhältnis 1:1) versetzt. Unter Wärmetönung findet sofort Abscheidung von rotem Selen statt, während gleichzeitig der Geruch von Schwefeldioxyd auftritt. Anderntags wurde abfiltriert, mit wenig absolutem Aether nachgewaschen und das Ganze der Vakuum-Destillation unterworfen. Hiebei schied sich nochmals wenig Selen an der Kolbenwand ab, während bei 57,5° und 17—18 mm Hg-Druck wenige deutlich nach Diäthylsulfit riechende Tropfen

übergingen. Im Destillationskolben selbst verblieb eine ölige, selenhaltige, wohl aus Diäthylselenit bestehende Flüssigkeit. Die etwas weniger einfach verlaufende Oxydation gehorcht wahrscheinlich der Gleichung:

$$2\ SeO_2 + 2\ S(OC_2H_5)_2 = Se + SO_2 + OS(OC_2H_5)_2 + OSe(OC_2H_5)_2.$$

Umsetzung von Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal mit Aethylhypochlorit.

Zur Darstellung des Unterchlorigsäure-Aethylesters (15) werden 50 g Aetznatron in 450 ccm Wasser gelöst und mit 50 g Aethylalkohol versetzt. In die gut gekühlte Flüssigkeit wird unter öfterem Umschwenken im Dunkeln solange ein kräftiger Chlor-Strom eingeleitet, bis die Blasen kaum mehr absorbiert werden. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit reichert sich alsbald ein gelbes Oel, Aethylhypochlorit an. Es wird in wenig Aether gelöst und, ohne die Flüssigkeit zu schütteln, von dieser getrennt. Die konzentrierte ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid scharf getrocknet und schließlich mit 250 ccm abs. Aether verdünnt. Den Gehalt dieser ätherischen Lösung an Unterchlorigsäure-Aethylester bestimmt man mittels der aus Kaliumjodid freigemachten Menge Jod durch Titration in essigsaurer Lösung mit Thiosulfat. In 100 ccm obiger Lösung sind 1,6 g Ester enthalten.

6 g Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal (= $^1/_{20}$ Mol) werden in 20 ccm absol. Aether gelöst. Unter guter Kühlung läßt man dazu 250 ccm obiger 1,58 %iger Aethylhypochloritlösung (4 g = $^1/_{20}$ Mol C_2H_5OCl) tropfen, wobei ihre gelbe Farbe verschwindet. Nach Abdestillieren des Aethers ging unter 54,75 bis 55° reines Diäthylsulfit restlos über. Ausbeute 5 g, d. s. 83 % der Theorie.

Vergleichsversuche mit Diäthylsulfit.

a) Wie bei der Autoxydation des Schwefelmonoxyd-Diäthylacetals beschrieben, wurde durch 1 g reines symmetrisches Diäthylsulfit 58 Stunden lang reiner Sauerstoff in kleinen Blasen geschickt. Der typische Geruch des Diäthylsulfits verschwand hiebei nicht und nach der Behandlung mit Sauerstoff hatte der Körper denselben Schwefelgehalt wie vorher:

0,1429 g Sbst. : 0,2396 g $BaSO_4$

$OS(OC_2H_5)_2$: Ber. : S 23,15 % Gef. 23,03 %

Symmetrisches Diäthylsulfit ist demnach bei Raumtemperatur durch elementaren Sauerstoff nicht in Diäthylsulfat überzuführen.

b) In Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Diäthylsulfit ($^1/_{40}$ Mol) wurde unter Kühlung 8 Stunden lang 5 % iges Ozon eingeleitet. Das Reaktionsprodukt roch nach Schwefeldioxyd und über dem Tetrachlorkohlenstoff war etwa 0,5—1 ccm wäßrige Schwefelsäure zu beobachten. Ihre Bildung ist unschwer durch die teilweise zerstörende Wirkung des Ozons auf die Aethylgruppe zu erklären. Aus der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung konnte wiederum nur unverändertes Diäthylsulfit, aber kein Diäthylsulfat gewonnen werden.

c) Mit Selendioxyd tritt weder in der Kälte noch in der Wärme ein Umsatz unter Abscheidung von rotem, elementaren Selen ein. Ebenso konnte beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in die absolut ätherische Lösung keine Oxydation beobachtet werden.

Es besteht wohl ein wesentlicher Unterschied zwischen symmetrischen Alkylsulfiten und den Alkalisalzen der schwefligen Säure: diese sind autoxydabel, besonders in Lösung, jene hingegen ohne Zerstörung der Molekel nicht der Oxydation zugängig.

Verseifung von $S(OC_2H_5)_2$ mit methylalkoholischem Kali.

3 g Sulfoxylsäure-Diäthylester (25 Milli-Mole) wurden in etwa 20 ccm Methylalkohol gelöst und in einer N_2-Atmosphäre auf einmal mit 29,11 ccm methylalkoholischer 2-n Kalilauge versetzt. Nach wenigen Sekunden fällt ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, wobei die überstehende Flüssigkeit gelb bis schwach rötlich wird. Der am nächsten Tag davon befreite Bodenkörper wurde mit Methanol gewaschen und danach getrocknet. Er wog 2,1072 g und bestand auf Grund jodometrischer Titration aus reinem wasserfreien Kaliumthiosulfat.

0,1529 g Sbst. verbraucht 7,96 und 8,00 ccm n/10-Jod
$K_2S_2O_3$: Ber. 8,05 Gef. 7,98 ccm n/10-Jod

Die von festem Thiosulfat befreite Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung benötigten mit Phenolphtalein als Indikator 20,87 ccm n/10-HCl. Demnach sind in der ganzen Lösung noch 10,4 ccm 2-n KOH vorhanden, also nur 18,71 ccm 2-n KOH der ursprünglich zugegebenen Alkalimenge zur Verseifung verbraucht worden. Dies entspricht der Brutto-Gleichung:

$$2\ S(OC_2H_5)_2 + 3\ KOH \longrightarrow K_2S_2O_3 + 3\ C_2H_5OH + C_2H_5OK$$

Die in Lösung befindlichen Kaliumsalze der verschiedenen Schwefelsauerstoffsäuren wurden nach der Methode von A. Kurtenacker und E. Goldbach (16) ermittelt:

Verbrauch n/10-J_2-Lösung für Sulfid, Sulfit u. Thiosulfat: 34,63 ccm
„ „ „ „ „ Sulfit und Thiosulfat: 32,78 ccm
„ „ „ „ „ Thiosulfat: 4,26 ccm

Demnach sind bei der Verseifung von 25 Milli-Molen Sulfoxylsäure—Diäthylester entstanden:

$K_2S_2O_3$: 11,52, K_2SO_3 : 1,43, K_2S : 0,09 Milli-Mole.

An Stelle der ursprünglich im Ester vorhandenen 25 Milli-Mole Schwefel sind 24,6 als Kaliumsalze der verschiedenen Säuren wiedergefunden worden.

Benutzt man 1,8-n Lauge zur Verseifung, ohne den Ester wie vorher zu verdünnen, so tritt unter starker Wärmetönung Orange-Färbung auf und Schwefel scheidet sich ab. Nach 12-stündigem Stehenlassen ist er unter Thiosulfatbildung wieder verschwunden. Aus 3 g Sulfoxylsäureester ($= {}^1/_{40}$ Mol $= 25$ Milli-Mole) und 32 ccm 1,8-n alkoholischer Kalilauge schied sich 2,2432 g Kaliumthiosulfat ab. Die Titration des Filtrates ergab wieder folgende Werte:

Verbrauch n/10-J_2-Lösung für Sulfid, Sulfit u. Thiosulfat: 26,35 ccm
„ „ „ „ „ Sulfit und Thiosulfat: 19,5 ccm
„ „ „ „ „ Thiosulfat: 12,75 ccm

Bei der Verseifung von 25 Milli-Molen des Esters sind diesmal somit entstanden:

$K_2S_2O_3$: 13,08, K_2SO_3 : 0,34, K_2S : 0,34 Milli-Mole.

Statt der theoretischen Menge von 25 Milli-Atomen Schwefel wurden so 26,8 als Kaliumsalze der verschiedenen Säuren wiedergefunden.

Bei einem Versuch, das hypothetische Estersalz, $KO.S.OC_2H_5$ mit viel überschüssigem Ester und wenig Lauge zu erhalten, trat Schwefelabscheidung ein. Das aus dem Estersalz sich anscheinend leicht abspaltende Schwefelmonoxyd kann nicht durch Lauge gebunden werden und verfällt der Disproportionierung zu Schwefel und Schwefeldioxyd.

Versuche zur Umlagerung von symmetrischem Sulfoxylsäure-Ester.

a) 6 g Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal (= $^1/_{20}$ Mol) wurden im Einschlußrohr 4 Stunden auf etwa 106° erhitzt. Der Ester nahm dabei schwach gelbe Farbe an. Beim Oeffnen des Rohres (Ueberdruck war keiner vorhanden!) konnte sowohl durch den Geruch als auch durch Schwärzung von feuchtem Quecksilber(I)nitratpapier Schwefeldioxyd festgestellt werden. Letzteres entstand durch die weiter unten folgende Zersetzung des Esters. Bei der Destillation ging bei 30—30,5° unter 28 mm Hg-Druck wieder reines Acetal restlos über. Eine Umlagerung zum isomeren Aethylsulfinsäure-Aethylester hatte somit nicht stattgefunden, was noch durch den konstanten Aethoxyl-Gehalt bestätigt wurde:

29,7 mg Substanz 28,89 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

$S(OC_2H_5)_2$; OC_2H_5 : Ber. 73,8 % Gef. 73,02 %

$C_2H_5.SO.OC_2H_5$; OC_2H_5 : Ber. 36,9 %.

b) 6 g Sulfoxylsäureester wurden mit 7 g Bromäthyl (10 % Ueberschuß) im N_2-Strom am Rückfluß 3 Stunden auf 70—80° erwärmt und hierauf die äußerlich nicht veränderte Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Dabei ging bei 35,4—36° und 32 mm Hg reiner Ester über. Symmetrischer Ester läßt sich somit weder thermisch noch mittels Bromäthyl in den asymmetrischen Aethylsulfinsäure-Aethylester umlagern.

Versuche zur thermischen Spaltung von $S(OC_2H_5)_2$.

a) Thermische Spaltung bei 110° und Gegenwart von Kupfer(I)oxyd: Es wurden 1,8 g reines, frisch bereitetes Cu_2O mit 1,5 g Sulfoxylsäureester (100 % Ueberschuß) auf 106—110° erwärmt. Nach kurzer Zeit begann sich das hellrote Kupfer(I)oxyd blaugrün zu färben. Gleichzeitig trat Gasentwicklung und Geruch nach Acetaldehyd auf. Das entstehende Gas wurde mit Stickstoff in ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, wobei alsbald ein Silberspiegel auftrat. Die Analyse des blaugrünen aus dem Cu_2O entstandenen Körpers, der nur mit konz. Salpetersäure in Lösung ging, wies auf ein Gemenge von Oxyden und Sulfiden des Kupfers hin.

b) Thermische Spaltung bei 130°: 3 g Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal (= $^1/_{40}$ Mol) wurden im Einschlußrohr 4 Stunden

auf 130° erhitzt. Dabei trat Verkohlung ein. Unter Druck entwich beim Oeffnen Schwefeldioxyd. Aus der kohligen Masse wurde durch reinen Schwefelkohlenstoff 0,5 g Schwefel extrahiert. Beim Zerfall des Esters in Aether und Schwefelmonoxyd müßten theoretisch 0,4 g Schwefel entstehen, wenn das Schwefelmonoxyd in Schwefel und Schwefeldioxyd zerfällt. Aether konnte nicht nachgewiesen werden.

Darstellung des Aethylsulfinsäure-Chlorids, $C_2H_5\,SO,Cl$.

a) Herstellung des äthylsulfinsauren Magnesiums. Zu seiner Gewinnung aus Aethylmagnesiumbromid-Lösung und Schwefeldioxyd wurde im wesentlichen nach A. Rosenheim (17) verfahren. Hiebei ist wichtig, das Gas unter guter Kühlung in die ätherische Grignard-Lösung zu leiten und das sich abscheidende rohe Magnesiumsalz nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtration der Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade umzukristallisieren. Die Flüssigkeitsoberfläche bedeckt sich alsbald mit reinem Magnesiumsulfinat, das ständig beiseite geräumt wird, bis die verbleibende Mutterlauge nur noch wenige ccm beträgt. Sie enthält sämtliches Magnesiumbromid gelöst. Man wäscht das abgeschiedene Salz mit wenig Methanol und trocknet im Exsiccator. 8 g Magnesium ergeben bequem 25 g reines Sulfinat, d. s. 60 %.

0,1601 g Sbst. : 0,2248 g Mg-Oxychinolat

$(C_2H_5.SO.O)_2Mg + 2\,H_2O$: Ber. Mg, 9,75 %. Gef. 9,80 %.

b) Umsetzung des Magnesiumsulfinats zum Aethylsulfinsäurechlorid: 12,3 g (= $^1/_{20}$ Mol) Magnesiumsulfinat werden fein zerrieben, in etwa 150 ccm leichtsiedendem Petroläther (nicht Aether) suspendiert und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und häufigem Schütteln trockener Chorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden wird vom festen Salz abgegossen, neuerdings mit etwa 50 ccm Petroläther überdeckt und weiter Chlorwasserstoff zugeführt. Unterdessen wird die abgegossene petrolätherische Lösung unter Stickstoff im Vakuum (ohne zu erwärmen!) konzentriert. Das ganze Verfahren wird innerhalb 4 Stunden etwa 15-mal wiederholt. Längeres Extrahieren ist zu vermeiden, da die freie Sulfinsäure leicht der Dismutation (18) unterliegt. Zur gesamten vom Petroläther befreiten Roh-Sulfinsäure wird unter guter Eiskühlung langsam überschüssiges, reines, wasserhelles Thionylchlorid zugesetzt und vor Feuchtigkeit geschützt über Nacht stehen gelassen. Nach Absaugen des

nicht verbrauchten Thionylchlorids gehen bei der Vakuum-Destillation 5 g schwach gelb gefärbtes Säurechlorid vom Siedepunkt 53° unter 15—16 mm Hg-Druck über. Ausbeute 45 %.

0,1905 g Sbst. : 0,2415 g AgCl
0,2236 g Sbst. : 0,4813 g $BaSO_4$
0,1704 g Sbst. : 0,1336 g CO_2 und 0,0736 g H_2O
$C_2H_5.SO.Cl$: Ber. C 21,42 %, H 4,46 %, S 28,57 %, Cl 31,25 %
Gef. C 21,38 %, H 4,83 %, S 28,30 %, Cl 31,36 %

Durch 0,5 g des Säurechlorids wurde während 144 Stunden ein feinperliger Sauerstoffstrom gesandt und hierauf der Körper verbrannt:

0,1566 g Sbst. : 0,1249 g CO_2, 0,0070 g H_2O
$C_2H_5.SO.Cl$: Ber. C 21,42 %, H 4,46 %
Gef. C 21,77 %, H 5,00 %

Danach dürfte das Säurechlorid nicht autoxydabel sein.

Aethylsulfinsäure-Aethylester
$C_2H_5.SO.OC_2H_5$.

5 g Sulfinsäurechlorid werden langsam unter äußerer Kühlung zu 6 g absol. Aethylalkohol gegeben und 4 Stunden stehen gelassen. Bei der anschließenden Vakuum-Destillation im N_2-Strom destilliert nach einem Vorlauf von Alkohol farbloser, bei 60° unter 13—14 mm Hg siedender Ester über. Ausbeute 4 g, d. s. 73 % der Theorie.

0,1504 g Sbst. : 0,2156 g CO_2, 0,1146 g H_2O
0,1661 g Sbst. (3 mal destilliert) : 0,3099 g $BaSO_4$
24,6, 58.0 mg Sbst. : 12,01, 28,26 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$
(Aethoxyl-Gruppenbestimmung nach F. Vieböck).
$C_2H_5.SO.OC_2H_5$: Ber. C 39,35 %, H 8,20 %, S 26,23 %, OC_2H_5 36,9 %
Gef. C 39,10 %, H 8,52 %, S 25,63 %, OC_2H_5 36,7, 36,6 %

Zur Prüfung der Aufnahmefähigkeit gegenüber molarem Sauerstoff wurde ein feiner Strom des reinen Gases während 160 Stunden durch 0,5 g des Sulfinsäureesters gesandt und hierauf der Körper analysiert:

0,1570 g Sbst. : 0,2224 g CO_2, 0,1143 g H_2O
$C_2H_5.SO.OC_2H_5$: Ber. C 39,35 %, H 8,20 %
Gef. C 38,63 %, H 8,14 %

Der Ester ist demnach nicht autoxydabel. Er reagiert nicht wie das Schwefelmonoxyd-Diäthylacetal mit Selen-Dioxyd unter Selenabscheidung. Kaliumpermanganat-Lösung wird in Braunstein übergeführt, stöchiometrische Verhältnisse konnten jedoch bislang nicht ausfindig gemacht werden. Beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine ätherische Lösung des Esters wird dieser nicht zum Sulfonsäureester oxydiert. Bei der Destillation erhält man den Aethylsulfinsäure-Aethylester wieder restlos zurück. Durch Aethylhypochlorit dagegen wird der Ester tiefergreifend verändert.

Verseifung von $C_2H_5.SO.OC_2H_5$.

1,5 g Ester werden mit 5 ccm methylalkoholischer 1,8-n Kalilauge (statt 6,8 ccm berechnet) versetzt. Hiebei trat weder Erwärmung noch Gelbfärbung auf. Das Ganze wurde 8 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung klar und wasserhell blieb. Beim Erkalten schieden sich feine glänzende Nadeln ab. Nach Zusatz von etwas Methanol und Aether wurde nach 2-stündigem Stehenlassen abgesaugt und die Mutterlauge nochmals zur Kristallisation eingedampft. Die Gesamtmenge der mit Methanol gewaschenen und hierauf getrockneten Kristalle betrug 1,18 g gegenüber 1,23 g der theoretischen Menge äthylsulfinsaures Kalium. Zur Analyse wurde es noch einige Stunden bei 150—160° getrocknet.

0,1174 g Sbst. : O 2041 g $BaSO_4$
0,1494 g Sbst. : 0,0976 g K_2SO_4
$C_2H_5.SO.OK$: Ber. S 24,2 %, K 29,55 %
Gef. S 23,0 %, K 29,32 %.

Die Verbindung stellt rein weiße, nur in Wasser leicht lösliche, nicht autoxydable Kristalle dar. Die heiße wässerige Lösung entfärbt angesäuertes Kaliumpermanganat; quantitative Beziehungen konnten nicht ermittelt werden.

II.

Darstellung

des Aethylsulfensäure-Aethylesters,

$C_2H_5.S.OC_2H_5$.

Theoretischer Teil.

Derivate der hypothetischen Sulfensäure, H.S.OH, der niedersten Schwefel-Sauerstoff-Säure, sind nur wenige bekannt. Es sind dies vor allem die von Fries 1912 dargestellten α-Anthrachinon-Sulfensäure-Abkömmlinge (1), wenige einfache aromatische Sulfensäureester, wie der von H. Lecher gewonnene Phenylsulfensäure-Aethylester, $C_6H_5.S.OC_2H_5$ (2) und noch einige Sulfensäurehalogenide, von denen als Vertreter Trichlor-Methyl-Schwefelchlorid, $CCl_3.S.Cl$ (3) und das trisubstituierte Phenylderivat (4) genannt seien. Völlig in Unkenntnis ist man hingegen noch über rein aliphatische Sulfensäureabkömmlinge. Es entstand daher die Aufgabe beispielsweise den Aethylsulfensäure-Aethylester, $C_2H_5.S.OC_2H_5$ darzustellen, seine Eigenschaften zu studieren, um sie mit jenen des isomeren Diäthylsulfoxyds und des Sulfoxylsäureesters in Parallele zu setzen.

Zur Gewinnung der diäthylierten Sulfensäure wurden drei Wege beschritten, von denen nur der letzte zum Erfolge führte.

1. Umsetzung von Natriummercaptid mit Aethylhypochlorit.

Hiebei soll sich folgender Vorgang abspielen:

$$C_2H_5SNa + ClOC_2H_5 \longrightarrow NaCl + C_2H_5.S.OC_2H_5$$

also im Prinzip eine Umesterung stattfinden. Trägt man in ätherische Mercaptidsuspension eine ebensolche Lösung von Aethylhypochlorit ein, so wird eine stattfindende Reaktion am Verschwinden der gelben Unterchlorigsäureester-Lösung deutlich. Allein beim Aufarbeiten der ätherischen Lösung erhält man das durch Siedepunkt, Geruch, analytische Zusammensetzung einwandfrei charakterisierte Diäthyldisulfid in etwa 40%iger Ausbeute. Seine Entstehung kann durch folgende Gleichungen gedeutet werden:

$$R.OCl + NaSR \longrightarrow RO.S.R + NaCl \text{ und}$$
$$R.S.OR + NaSR \longrightarrow R_2S_2 + Na.OR$$

d. h. der gewünschte Körper entsteht wohl primär, setzt sich aber sofort mit überschüssigem Mercaptid zu Disulfid um. Auch wenn man umgekehrt vorgeht, also Mercaptid langsam in Unterchlorigsäureester-Lösung einträgt, wird ebenso Disulfid, wenn auch in geringerer Ausbeute gewonnen. So groß ist die Neigung zur Bildung von Disulfid. Ein anderer Teil des Sulfensäureesters mag dabei auch zu Sulfinsäureester oxydiert werden, der jedoch nicht isoliert wurde.

2. Reaktion von Natriummercaptid mit Schwefelmonoxyd-Diäthytacetal.

War die Annahme einer sekundären Umsetzung von Aethylsulfensäure-Aethylester mit Natriummercaptid im Sinne der Gleichung:

$$R.S.OR + NaSR = R.S—S.R + NaOR$$

richtig, so müßte analog

$$RO.S.OR + NaSR = RO.S—S.R + NaOR$$

sich abspielen, also Sulfoxylsäureester mit Mercaptid einen noch unbekannten Thiosulfoxylsäureester, RO.S—S.R geben. Erinnert man sich, daß aus Diäthylthiosulfit mittels Alkoholat 1 Schwefelatom katalytisch herausgenommen wird, so müßte auch hier der Thiosulfoxylsäureester durch das gleichzeitig entstehende Alkoholat in Schwefel und Sulfensäureester gespalten werden, somit folgende Bruttoumsetzung stattfinden:

$$RO.S.OR + NaSR = R.S.OR + S + NaOR.$$

Die Versuche zeigten nun, daß tatsächlich eine heftig verlaufende Umsetzung zwischen den Ausgangs-Komponenten stattfand. Allein sie führte nicht zum Sulfensäureester, ist in ihrem Verlaufe noch recht undurchsichtig, so daß die Reaktion im Hinblick auf den gerade nicht leicht zugänglichen Sulfoxylsäurediäthylester vorerst nicht weiter studiert wurde. Umsomehr als der nachfolgend eingeschlagene Weg in einem klaren Reaktionsmechanismus zum Ziele führte.

3. Darstellung des Aethylsulfensäure-Aethylesters, $C_2H_5.S.OC_2H_5$.

Ihr liegt der einfache Umsatz zwischen dem von H. Lecher isolierten Aethylschwefelrhodanid (5) mit Alkoholat zugrunde:

$$C_2H_5.S.SCN + NaOC_2H_5 = C_2H_5.S.OC_2H_5 + NaSCN.$$

Zu dem aus freiem Rhodan und Mercaptan in ätherischer Lösung erzeugten Aethylschwefelrhodanid fügt man (nach Beseitigung des gebildeten Rhodanwasserstoffs) eine ätherische Suspension von frisch bereitetem, alkoholfreiem Natriumalkoholat. Der stechende Geruch des Rhodanids verschwindet hiebei und macht dem mehr widrig riechenden des Sulfensäureesters Platz. Seine Lösung in Aether wird wie üblich aufgearbeitet und es resultiert schließlich eine im N_2-Strom konstant übergehende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 38,5° bei 51 mm Hg-Druck.

Sie ist brennbar, zugleich stechend und widrig riechend, unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung erweist sie als monomere Verbindung. Nach der Methode von F. Vieböck enthält sie e i n e Aethoxylgruppe im scharfen Gegensatz zum isomeren Diäthylsulfoxyd, einer farb- und geruchlosen Flüssigkeit, die unter 17 mm Hg-Druck bei 101—102° übergeht (6).

Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften der neuen Verbindung ist noch im Gange. Unabhängig von ihrem Ergebnis steht jedoch als Resultat der vorliegenden Arbeit fest, daß man zu dem längst bekannten Isomerieverhältnis der Schwefligsäureester neu hinzunehmen muß die Kenntnis von symmetrischen und asymmetrischen Sulfoxylsäureestern und das Wissen um die Existenz von den Sulfoxyden isomeren Alkylsulfensäureestern.

Praktischer Teil.

Umsetzung von Natriummercaptid mit Aethylhypochlorit.

17 g (= $^1/_5$ Mol) Natriummercaptid wurden in 400 ccm abs. Aether suspendiert. Unter gutem Umschütteln und Eis-Kochsalz-Kühlung wurden nach und nach 600 ccm einer 2,1 %igen ätherischen Unterchlorigsäureester-Lösung (16,8 g) zugegeben. Dabei verschwand die gelbe Farbe des Aethylhypochlorits. Der Bodenkörper nahm schleimige Beschaffenheit an und konnte nur durch sorgfältiges Abgießen mittels eines doppelten Filters von der Flüssigkeit getrennt werden. Nach dem Abdestillieren des Solvens wurde der verbleibende, gelbbraune Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Außer einem Vor- und Nachlauf fiel als Hauptfraktion übelriechendes Diäthyldisulfid an, das bei 33—34 mm Hg und 62,75—63,2° überging. Es wurde mittels Widmerkolonne noch ein zweites und drittes Mal bei 45—46° unter 13 mm Hg rektifiziert. Ausbeute 6 g (anstatt 12 g theoretisch, bezogen auf angewandtes Natriummercaptid).

0,1724 g Sbst. : 0,1255 g H_2O, 0,2544 g CO_2
0,1874 g Sbst. : 0,6883 g $BaSO_4$
$C_2H_5.SS.C_2H_5$: Ber.: H 8,20 %, C 39,4 %, S 52,3 %
Gef.: H 8,14 %, C 40,25 %, S 50,45 %

Aethylsulfinsäureäthylester, das vermutliche Oxydationsprodukt des Sulfensäureesters konnte nicht beobachtet werden.

Aethylsulfensäure-Aethylester, $C_2H_5.S.OC_2H_5$.

Zur Darstellung von Aethylschwefelrhodanid wurde nach H. Lecher (7) verfahren: 45 g (= $^1/_7$ Mol) trockenes, rein weißes aus Bleinitrat und Kaliumrhodanid (8) durch Fällung dargestelltes Bleirhodanid werden in einer Schlifflasche in 200 ccm absol. Aether suspendiert und nach guter Eiskühlung auf ein-

mal mit 6 ccm trockenem Brom versetzt. Dann schüttelt man kräftig, wobei nach etwa 20 Minuten die Bromfarbe verschwunden und der Aether nur noch schwach gelb gefärbt ist. Das (aus dem Bleirhodanid durch Brom) freigemachte Rhodan:

$$Pb(SCN)_2 + Br_2 = PbBr_2 + (SCN)_2$$

löst sich leicht im Aether (nicht dagegen in Petroläther) auf. Die Lösung wird dann durch ein Faltenfilter vom entstandenen Bleibromid abgegossen. Das klare Filtrat wird unter Eis-Kühlung und gutem Umschütteln langsam mit 6,2 g (= $^1/_{10}$ Mol) Merkaptan (Präparat: „Merk") versetzt. Es spielt sich folgende Umsetzung ab:

$$C_2H_5SH + (SCN)_2 = C_2H_5SSCN + HSCN$$

Das in Aether gelöste Aethylschwefelrhodanid wird nun zur Entfernung überschüssigen Rhodans und seiner Zersetzungsprodukte 3—4 mal rasch mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt und schließlich mit Calciumchlorid getrocknet. Dabei ist es zweckmäßig, das Trockenmittel 2—3 mal zu erneuern, um eine möglichst wasserfreie Lösung des Rhodanids in Aether zu gewinnen. Diese kann nun, ohne erst das Aethylschwefel-Rhodanid zu isolieren, sofort weiter verarbeitet werden. Hiezu wird sie in einer Stöpselflasche unter Eis-Kühlung und Schütteln mit einer abs. ätherischen Suspension von 10,5 g reinem, alkoholfreiem Natriumäthylat (aus 2,76 g Natrium und 5,52 g abs. Aethylalkohol) versetzt und das Ganze 3—4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das gebildete Natriumrhodanid (leicht nachweisbar durch Rotfärbung einer angesäuerten Eisen-III-chlorid-Lösung) und überschüssiges Aethylat, werden von der farblosen Lösung durch Filtration abgetrennt und nach dem Abdestillieren (nicht Absaugen) des Solvens, der schwach gelbe Rückstand fraktioniert destilliert. Dabei gewinnt man im Verlaufe von 2—3 Arbeitstagen in schlechter Ausbeute etwa 2 g (= 20 %) farblosen Aethylsulfensäure-Aethylester vom Siedepunkt 38,25 bis 38,5° unter 50 mm Hg-Druck oder 42—42,5° und 55 mm Hg.

Die folgenden analytischen Daten sind mit Präparaten verschiedener Darstellung gewonnen worden:

0,1122, 0,2083 g Sbst. : 0,1875, 0,3447 g CO_2
0,0969, 0,1788 g H_2O

0,1596, 0,1626 g Sbst. : 0,3512, 0,3475 g $BaSO_4$

Aethoxylgruppen-Bestimmung nach F. Viebök:

30,5 23,9 mg Sbst. 17,0, 12,93 ccm n/10 $Na_2S_2O_2$

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung: in Benzol
0,5296, 1,2703, 1,8108 g Sbst. in 22 g Benzol:
= 1,158°, 2,735°, 3,876°.

$C^2H_5.S.OC_2H_5$:

Ber. C 45,28 %	H 9,43 %	S 30,19 %
Gef. C 45,58, 45,13 %	H 9,66, 9,60 %	S 30,22, 29,35 %
Ber. OC_2H_5 : 42,45 %	Mol-Gew. 106	
Gef. OC^2H_5 : 41,84, 42,39 %	Mol-Gew. 107, 108, 109.	

Bei der Darstellung des Esters kamen 20 % Aethylat-Ueberschuß zur Anwendung. Es hat sich gezeigt, daß beim Umsatz von äquivalenten Mengen Aethylschwefelrhodanid und Natriumäthylat, jenes nie völlig zum Aethylsulfensäure-Aethylester umgesetzt wird, so daß bei der Destillation infolge Zersetzung des Aethylschwefelrhodanids Verharzung, ja mitunter stürmische Zersetzung im Destillationskolben eintritt. Sie macht sich selbst bei einem Ueberschuß von noch 15 % Alkoholat bemerkbar. Andererseits konnte festgestellt werden, daß sich ein größerer Ueberschuß als 30 % Aethylat auf die Ausbeute an Sulfensäure-Ester ungünstig auswirkt. Bei Anwendung von 100 % Ueberschuß konnte kein Sulfensäureester mehr isoliert werden, was vielleicht durch Salzbildung erklärt werden kann. Die schlechte Ausbeute von 20 % ist in der Hauptsache auf eine Diäthyldisulfidbildung als Nebenprodukt zurückzuführen. Die beim Umsatz des Aethylschwefel-Rhodanids mit Natriumäthylat intermediär auftretenden C_2H_5S-Radikale mögen teilweise wohl infolge der großen Neigung zur Herstellung der -S-S-Bindung zu Diäthyldisulfid zusammentreten. Durch Destillation des im Reaktionskolben verbleibenden Rückstandes konnten 3—4 g bei 45—45,7° und 13 mm Hg-Druck übergehendes Diäthyldisulfid gewonnen werden. Daneben fällt auch ein kleiner Teil höher siedenden Nachlaufes an.

Die Untersuchung der Eigenschaften des Aethylsulfensäure-Aethylesters ist in Angriff genommen worden.

Literaturangaben.

Zu I:

(1) R. Scholder u. G. Denk, Ztschr. anorgan. Chem. 222, 17 (1935).
(2) Hantsch und Scharf, B. 46, 3570 (1913).
(3) P. W. Schenk, Z. anorgan. u. allg. Chem. 211, 150 (1933).
(4) R. Scholder, loc. cit.
(5) R. Pummerer, B. 43, 1407 (1910).
(6) C. D. Nenițescu und N. Scarlatescu, B. 68, 587 (1935).
(7) F. Vieböck und C. Brecher, B. 63, 2818 (1930).
(8) R. Pummerer, loc. cit.
(9) R. Scholder, loc. cit.
(10) F. Förster und E. Th. Mommsen, B. 57, 258 (1924).
(11) P. W. Schenk u. H. Platz, Zeitschr. anorg. Chem. 222, 177 (1935).
(12) A. Recoura, Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1105 (1909).
(13) A. Schöberl, A. 507, 114 (1933).
(14) A. Meuwsen, B. 68, 121 (1935).
(15) Tr. Sandmeyer, B. 18, 1768 (1885).
(16) A. Kurtenacker u. E. Goldbach, Z. anorgan. Chem. 166, 177 (1927).
(17) A. Rosenheim u. L. Singer, B. 37, 2152 (1904).
(18) J. v. Braun und K. Weißbach, B. 63, 2836 (1930).

Zu II:

(1) K. Fries, B. 45, 2965 (1912).
(2) H. Lecher, B. 58, 409 (1925).
(3) Rathke, B. 167, 198 (1873).
(4) Th. Zinke und K. Eismayer, B. 51, 751 (1918).
(5) H. Lecher und M. Wittwer, B. 55, 1474 (1922).
(6) R. Pummerer, loc. cit.
(7) H. Lecher, loc. cit.
(8) Hall. Soc. 24, 570 (1902).

Lebenslauf.

Am 7. Mai 1911 wurde ich als Sohn der Studienratseheleute Franz und Babette Gebhardt zu Nürnberg geboren. Von meinem sechsten Lebensjahre an besuchte ich vier Jahre lang die Volkshauptschule zu Nürnberg und hierauf neun Jahre die Alte Oberrealschule dortselbst. Im April 1931 erhielt ich das Reifezeugnis und immatrikulierte mich damit im Mai desselben Jahres an der Universität zu Erlangen für das Studium der Chemie. Das dritte Semester verbrachte ich an der Universität zu Rostock. Im Mai 1933 legte ich das erste, im Januar 1935 das zweite Verbandsexamen für Chemie am Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ab. Vom Januar 1935 bis Juli 1936 führte ich in der anorganischen Abteilung des gleichen Instituts vorliegende Arbeit zur Erlangung der Doktorwürde aus.